

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246644

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C08G 18/10
B60G 11/22
C08G 18/76
// (C08G 18/10
C08G101:00)

(21)Application number : 10-052041

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 04.03.1998

(72)Inventor : KOMENO MASAMI
NISHIMURA KATSUhide

(54) FOAMABLE POLYURETHANE ELASTOMER COMPOSITION AND DAMPING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a foamable polyurethane elastomer composition having excellent moldability in the production of an elastomer in spite of the possession of small compression set and sufficient load resistance and flex resistance when an inexpensive MDI is used.

SOLUTION: This foamable polyurethane elastomer composition comprises (A) an isocyanate terminal urethane prepolymer composed of (A-1) an isocyanate and (A-2) a polyol component and (B) a foamable component water, a foam stabilizer and a catalyst. In this case, the component (A-1) comprises 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and the component (A-2) comprises a lactone-based polyester polyol having the average number of functional groups of 2.1-3.0.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A-1) The foaming polyurethane elastomer constituent characterized by being that in which ** (A-1) contains the lactone system polyester polyol whose number of average functional groups 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate and ** (A-2) is 2.1-3.0 in the foaming polyurethane elastomer constituent which consists of a foaming component (B) which consists of the isocyanate end urethane prepolymer (A) which consists of isocyanate and a polyol (A-2) component, water and a foam stabilizer, and a catalyst.

[Claim 2] The foaming polyurethane elastomer constituent according to claim 1 with which the rate of lactone system polyester polyol (A-2) that the numbers of average functional groups are 2.1-3.0 is characterized by being 20 - 100 % of the weight.

[Claim 3] The foaming polyurethane elastomer constituent according to claim 1 with which (A-1) / (A-2) =NCO/OH (equivalent ratio) of a prepolymer (A) are characterized by being 1.6 / 1 - 5.0/1.

[Claim 4] The foaming polyurethane elastomer constituent according to claim 1 with which (A-2) makes a low-molecular-weight polyhydroxy compound an initiator, and is characterized by adding a caprolactone.

[Claim 5] a claim -- the vibroisolating material characterized by consisting of a foaming polyurethane elastomer constituent of a publication one to 4 either.

[Translation done.]

***NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has load carrying capacity with it, and it excels in the storage stability of a prepolymer, and is further related with the foaming polyurethane elastomer constituent and vibroisolating material which are excellent in fabrication-operation nature at the time of elastomer manufacture. [a small and compression set and] [sufficient]

[0002]

[Description of the Prior Art] The foaming polyurethane elastomer is widely used for auxiliary rubber, shock absorbing material, etc. of the vibroisolating material for suspensions of an automobile from the outstanding crookedness fatigue property and outstanding mechanical strength. It is manufactured by mixing the foaming agent which becomes the foaming polyurethane elastomer which has this outstanding engine performance from the isocyanate radical end prepolymer which 1 and 5-naphthylene diisocyanate (Following NDI and brief sketch), 3, the 3'-dimethyl -4 and 4'-biphenylene di-isocyanate (Following TODI and brief sketch), and polyester polyol are made to react, and is obtained, water and a catalyst, and a silicone system foam stabilizer conventionally, and making it foam and harden.

[0003] However, since the pot life of a prepolymer being short and thickening with the passage of time are large and the thing using above NDI and TODI has bad storage stability while a compression set and a high load are repeated and the permanent set in fatigue at the time of a carrier beam has the engine performance which stood [have / it is small and / sufficient endurance] high, it has the fault that a prepolymer must be prepared each time. Moreover, the fault that NDI and TODI are very expensive is also continuously mentioned as a problem in the case of utilization. However, although it excels in storage stability and the good thing of workability is obtained when isocyanate is permuted by cheap 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate (Following MDI and brief sketch), there is a fault which is inferior in 50 - 80% and a very big load from an initial state like [when using NDI and TODI conventionally] in respect of the dynamic trait at the time of a carrier beam or the compression set, blisters in the case of unmolding, or breaks. Then, although research for obtaining the foaming polyurethane elastomer which can cancel the fault produced when MDI is used was advanced, it had not resulted in practical use.

[0004] For example, it excels in the mechanical physical properties reacted and acquired from the foaming agent which consists of an isocyanate radical end prepolymer, water, low-molecular-weight diol, and polyether polyol of number average molecular weight 5000-10000, and the proposal about the small detailed foaming polyurethane elastomer of a compression set is made by JP,7-224139,A. However, physical-properties lowering according [the water in a foaming agent and the compatibility of polyether polyol] to uneven reaction and foaming is not necessarily well expected in this case.

[0005] Although the proposal about the detailed foaming polyurethane elastomer obtained by foaming and hardening the isocyanate end prepolymer, hydroxyl-group end prepolymer, and foaming component which used MDI is made by JP,7-252340,A, TODI is used for the diisocyanate component used for this hydroxyl-group end prepolymer, and a cheap detailed cel foaming polyurethane elastomer is not obtained. Moreover, since a hydroxyl-group end prepolymer is included in a foaming agent in this case, it is possible that a bridge formation hardening reaction carries out a long duration important point to unmolding late, and causes lowering of workability.

[0006] Moreover, there is an example which manufactures the minute air-bubbles-like polyurethane elastomer which can be equal also to repeat compression of a high load enough from the foaming agent which uses as a principal component the copolymerization object of a polytetramethylene glycol and epsilon-caprolactone, the end NCO prepolymer obtained from MDI, and water, and which is a vibroisolating material and was excellent in cold resistance and moisture-proof heat hydrolysis nature in JP,61-250019,A. However, as compared with the thing using NDI or TODI, the satisfaction **** engine performance is not

necessarily obtained enough even in this case.

[0007] furthermore, to JP,60-235824,A Ethylene glycol (EG) and a butylene glycol so that both mixing ratio (EG/BG) may be set to 70 / 30 - 30/70 Although the proposal about the urethane elastomer sponge characterized by containing 2 and 2-screw (4'-oxy-phenyl) propane is in the adjusted horse mackerel peat This horse mackerel peat was impossible for obtaining the object excellent in fabrication-operation nature -- with the content of 2 and 2-screw (4'-oxy-phenyl) propane, the viscosity of the prepolymer obtained becomes high and a crack occurs at the time of foaming and hardening.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering a foaming polyurethane elastomer constituent and a vibroisolating material excellent in the moldability at the time of elastomer manufacture, while a compression set has small sufficient load carrying capacity and flexibility, when cheap MDI is used.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In order to attain these objects, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons find out that reach far and wide as a vibroisolating material, and an usable MDI system foaming polyurethane elastomer is obtained including the auxiliary rubber of the vibroisolating material for suspensions of an automobile, and came to complete this invention.

[0010] Namely, the isocyanate end urethane prepolymer which this invention becomes from an isocyanate (A-1) component and a polyol (A-2) component (A), In the foaming polyurethane elastomer constituent which consists of a foaming component (B) which consists of water, a foam stabilizer, and a catalyst ** (A-1) 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate and ** (A-2) The foaming polyurethane elastomer constituent characterized by being a thing containing the lactone system polyester polyol whose numbers of average functional groups are 2.1-3.0, The rate of the poly caprolactone ester polyol (A-2) that the numbers of average functional groups are 2.1-3.0 preferably is 20 - 100 % of the weight, (A-1) / (A-2) =NCO/OH (equivalent ratio) of a prepolymer (A) are 1.6 / 1 - 5.0/1, being desirable (A-2) -- the vibroisolating material which makes a low-molecular-weight polyhydroxy compound an initiator, and is characterized by to add a caprolactone and consisting of these foaming polyurethane elastomer constituents is offered.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Although 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate is mainly used for the isocyanate component (A-1) of this invention Diisocyanate other than this may be used together in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As the example Although any of aromatic series, an alicycle group, and aliphatic series diisocyanate are sufficient For example, 1,5-naphthalene diisocyanate, 3, the 3'-dimethyl -4, 4'-biphenyl diisocyanate, Polymethylene polyphenyl isocyanate, 2, 4-tolylene diisocyanate, The mixture of 2, 6-tolylene diisocyanate, 2, and 4-tolylene diisocyanate and 2 and 6-tolylene diisocyanate, A xylene -1, 4-diisocyanate, a xylene -1, 3-diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, tetramethylene di-isocyanate, Although hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, hydrogenation-ized tolylene diisocyanate, hydrogenation-ized diphenylmethane diisocyanate, cyclohexane diisocyanate, etc. can be mentioned, it does not restrict to these.

[0012] The polyol component (A-2) of this invention contains the lactone system polyester polyol which are 2.1-3.0 average functional groups, and is that the low-molecular-weight polyhydroxy compound (it is called a short chain glycol) of the manufacture approach is independent, or a thing obtained by carrying out ring opening polymerization of the lactone by making mixture into a reaction initiator. The synthetic approach of lactone system polyester polyol is performed by the approach usually used.

[0013] With lactone, for example, delta-valerolactone, a beta-methyl-delta-valerolactone, epsilon-caprolactone, an alpha-methyl-epsilon-caprolactone, a beta-methyl-epsilon-caprolactone, A gamma-methyl-epsilon-caprolactone, beta, a delta-dimethyl-epsilon-caprolactone, 3, 3, a 5-TORIMECHIRU-epsilon-caprolactone, ENANTO lactone (7-hepta-NORIDO), and DODEKANO lactone (12-dodeca NORIDO, DL) -- it is -- most -- desirable -- epsilon-caprolactone -- it is -- these -- independent -- and two or more sorts can be used together and it can also use.

[0014] Short chain diol, short chain triol, and short chain tetra-ol are mixed, and it is made to become the number of average functional groups of 2.1-3.0 as a short chain glycol. As short chain diol, it is the short chain diol of the aliphatic series of carbon numbers 2-18 preferably. For example, ethylene glycol, 1, 2-propylene glycol, 1, 3-propylene glycol, 1, 2-butanediol, 1,3-butanediol, 2-methyl 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 3-methyl 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 2, 2, 4-trimethyl 1, 3-pentanediol, 2-ethyl 1, 3-hexandiol, The 2-methyl 1, 8-octanediol, 1, 9-nonane diol, 1, 10-Decan diol, 1, 12-OKUTA decane diol, etc. are mentioned, and it can use by independent [these] or two sorts or more.

[0015] As short chain triol, a glycerol, trimethylol propane, a TORIMECHI roll octane, etc. are mentioned, and it can use by independent [these] or two sorts or more. Pentaerythritol etc. is mentioned as short

chain tetra-ol.

[0016] The mixed ratio of the above-mentioned short chain glycol uses it according to the range with 2.1–3.0 average functional groups made into the object, carrying out specified quantity mixing. the number of average functional groups -- $Ax(A \text{ comparatively}) + Bx(B \text{ comparatively})$; -- A and B are calculated with the number of functional groups of the short chain polyols A and B.

[0017] The range of the number of average functional groups of such obtained lactone system polyester polyols is 2.1–3.0, and they are 2.2–2.7 preferably.

[0018] The compression set of the foaming polyurethane elastomer obtained becomes large, and lactone system polyester polyol does not bear only short chain diol at practical use, when the number of average functional groups which was obtained as a reaction initiator is smaller than 2.1. Moreover, if the number of average functional groups exceeds 3.0, a gel object is generated in the phase of end isocyanate radical prepolymer composition, or the viscosity of a prepolymer will become remarkably high, the mixed state with a foaming agent will be bad, and a crack will occur at the time of foaming.

[0019] Although it is also possible to use it, the lactone system polyester polyol used for this invention, of course preparing beforehand lactone system polyester polyol with 2.0 average functional groups obtained only considering short chain diol as an initiator and this lactone system polyol to which the number of average functional groups exceeds 2.0, and mixing, the number of average functional groups of mixture needs to be adjusted in the range of 2.1–3.0.

[0020] As for the lactone system polyester polyol (A-2) shown above, it is desirable that it is 20 – 100 % of the weight in a polyol component. The features that the outstanding compression set is small are not demonstrated, but less than 20% of the weight of a case is inferior to endurance.

[0021] (A-2) As other polyols which can be used together with this lactone system polyester polyol as a component, polyether polyols, such as the usual polyester polyol which consists of the acid component and short chain polyol components of a dibasic acid, such as an adipic acid, and a polytetramethylene glycol, a polypropylene glycol, etc. are mentioned. Of course, such polyols used together do not interfere, even if the number of average functional groups exceeds 2.0, and they can be used with extent which does not spoil the effectiveness.

[0022] (A-2) The conventional well-known manufacture approach can be used as a means to obtain an end isocyanate radical prepolymer (A) from this lactone system polyester polyol of a component, and MDI. The rate of equivalent ratio of MDI and this lactone system polyester polyol (A-1)/(A-2) to be used is $NCO/OH=1.6-5.0$ preferably. If the viscosity of an isocyanate radical end prepolymer will increase, workability will fall, if the ratio of NCO/OH becomes smaller than 1.6, and the ratio of NCO/OH exceeds 5.0, the elasticity of the foaming polyurethane elastomer obtained will be spoiled and practicability will not be borne.

[0023] In this invention, even if it adds stabilizers, such as a reactant regulator and an antioxidant, as occasion demands in the case of prepolymer-izing, it does not interfere.

[0024] this invention -- isocyanate -- a radical -- an end -- a prepolymer -- (-- A --) -- isocyanate -- a radical -- the equivalent -- a foaming agent -- a component -- (-- B --) -- inside -- a hydroxyl equivalent -- a ratio -- $< (-- A --) / (-- B --) >$ -- desirable -- the range of 1.0 / 0.9 – 1.0/1.1 -- it is necessary to prepare . If it deviates from the above-mentioned range, the physical properties and endurance of a foaming polyurethane elastomer which are acquired will fall. Although not limited, especially the amount of the water contained in the above-mentioned foaming agent is used preparing so that the operating rate of an isocyanate radical end prepolymer and a foaming agent may become the range of 100:1–50 by the weight ratio preferably.

[0025] The water used of the foaming agent component (B) of this invention is pure water and ion exchange water preferably. Moreover, if foaming and hardening are promoted, a well-known organometallic compound and amines can be used for a catalyst, and it will be amines preferably. Organometallic compounds, such as metal salts, such as nitrides, such as tertiary amines, such as triethylamine and triethylenediamine, a morpholine, and N-methyl morpholine, potassium acetate, and zinc stearate, a dibutyl tin JIRAU rate, and dibutyl tin oxide, etc. are concretely mentioned to these. Furthermore, a foam stabilizer is a silicone system surfactant preferably, and a well-known thing (Dow Corning Toray Silicone product), SH-193 [for example,], can be used.

[0026] Moreover, since the target physical properties are acquired, an organic chain elongation agent can also be added that it is simultaneous or gradually with a polyol component if needed at the time of prepolymer adjustment or elastomer foaming. With an organic chain elongation agent, the short chain diol described above, for example is mentioned.

[0027] Moreover, the water solution containing what denaturalized fatty acids, such as a ricinoleic acid which is marketed, with sodium sulfate as a foaming agent component (B) can also be used. As such a foaming agent, there is a horse mackerel tee SV (Sumitomo Bayer urethane incorporated company

product) etc.

[0028] The foaming agent component (B) of this invention can also add the assistant other than water, a foam stabilizer, and a catalyst if needed. As such an assistant, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a flame retarder, etc. are mentioned. These assistants can use a well-known thing.

[0029] About the actuation which carries out mixed stirring of the above foaming agent components (B) and the above-mentioned isocyanate end prepolymer (A), and carries out foaming-in-place shaping into metal mold, it is possible enough with a well-known technique. as the manufacture approach of the mold goods using the polyurethane elastomer constituent of this invention — the (A) component and the (B) component — 50–100 degrees C — warming — the die which was mixed and was warmed by 50–100 degrees C — foaming-in-place hardening and warming — it considers as mold goods by riping.

[0030] Foaming of this invention is setting 0.3–0.7g /of consistencies of a polyurethane elastomer to 3 cm preferably.

[0031] A vibroisolating material is an ingredient used in order to prevent oscillations, such as an automobile, a vehicle, an engineering-works building, an electric electronic product, and a machinery. For example, it is used for the auxiliary rubber of the vibroisolating material for suspensions of an automobile etc.

[0032]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, it is not limited to these. In addition, among a sentence, the "section" and "%", as long as there is no notice, weight criteria are shown.

[0033] (A-1)

"Millimeter ONETO MT" MDI: By Japan polyurethane industrial incorporated company

The "tolidine di-isocyanate" TODI: By Nippon Soda

[0034] (A-2)

Polyester polyol (a)

2.30 average functional groups, PORIKAPURORAKUTON polyester polyol polyester polyol of a hydroxyl value 56.0 (b) which were made to carry out ring opening polymerization of the epsilon-caprolactone to the mixture of ethylene glycol and trimethylol propane, and were obtained

2.00 average functional groups, the poly caprolactone polyester polyol of a hydroxyl value 56.0 [0035] which were made to carry out ring opening polymerization of the epsilon-caprolactone to ethylene glycol, and were obtained Polyester polyol (c)

3.00 average functional groups, PORIKAPURORAKUTON polyester polyol polyester polyol of a hydroxyl value 84.0 (d) which were made to carry out ring opening polymerization of the epsilon-caprolactone to trimethylol propane, and were obtained

the poly caprolactone polyester polyol [0036] of 3.20 average functional groups which resembled the mixture of trimethylol propane and pentaerythritol, were made to carry out ring opening polymerization of the epsilon-caprolactone, and were obtained, and a hydroxyl value 89.0 Polyester polyol (e)

2.00 average functional groups, polyester polyol polyester polyol of a hydroxyl value 56.0 (f) which were obtained by carrying out the dehydration condensation reaction of ethylene glycol, 1,4-butanediol, and the adipic acid

2.30 average functional groups, polyester polyol of a hydroxyl value 56.0 [0037] which were obtained by carrying out the dehydration condensation reaction of ethylene glycol, trimethylol propane, and the adipic acid [Example 1] To 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, added the above-mentioned polyester polyol (a), it was made to react at 80 degrees C among a nitrogen air current for 30 hours, and the urethane prepolymer was compounded so that the NCO content after a reaction might become 6.50%.

[0038] The foaming agent mixed and prepared the water 150 section, the silicone system foam stabilizer SH-193 (Dow Corning Toray Silicone product) 100 section, and the triethylenediamine 5 section.

[0039] the prepolymer 100 above-mentioned section beforehand heated at 80 degrees C — receiving — the foaming agent 2 section — adding — 6000rpm — about — after pouring into the metal mold which carried out high-speed stirring for 10– 20 seconds and which was heated at about 80 degrees C — 80-degree C warming — it was made to ripe with equipment After annealing mold goods at ejection and 110 degrees C from metal mold after aging for 40 minutes for 15 hours, the mold goods of consistencies 0.54 (g/cm3)–0.55 (g/cm3) were obtained. A compression set, compressive stress, crookedness endurance, and storage stability were measured about these mold goods, and the result was shown in a table 1 and a table 2.

[0040] [example 2 – 5] Except [all] using as shown in a table 1 as polyol, the mold goods produced by the same approach as an example 1 were evaluated, and the result was shown in a table 1.

[0041] The prepolymer was compounded by the same approach as an example 1 except [all] using lactone system polyester polyol with 2.0 [example of comparison 1] average functional groups (b). The mold goods produced by the same approach as an example 1 were evaluated, and the result was shown in a table 2.

[0042] Except [all] using lactone system polyester polyol with 3.2 [example of comparison 2] average functional groups (d), although the prepolymer was compounded by the same approach as an example 1, it is in the middle of synthetic, and gelled.

[0043] The prepolymer was compounded by the same approach as an example 1 except [all] using adipic-acid system polyester polyol with 2.3 [example of comparison 3] average functional groups (f). The mold goods produced by the same approach as an example 1 were evaluated, and the result was shown in a table 2.

[0044] [example of comparison 4] adipic acid system polyester polyol with the 2.0 above-mentioned average functional groups (e) be added, except [all] having make it react for 30 hours and having carry out urethane prepolymer composition at 80 degrees C, among the nitrogen air current, the mold goods produced by the same approach as an example 1 be evaluated, and the result be showed in a table 2 at 3, the 3' - dimethyl -4, and 4' - biphenylene di-isocyanate so that the NCO content after a reaction might become 4.50 %.

[0045] <Object sex-test (1)> compression set (based on JIS K-6301)

The compression set after 80 degree-Cx 70-hour heat-treatment was measured by compression 25%.

[0046] (2) The stress at the time of 3rd 60% compression when repeating 60% compression for a with a compressive-stress outer-diameter thickness [12.7mm thickness of 28mm] sample 3 times by part for 5mm/of compression velocity was measured.

[0047] (3) The count until it carries out durability test with a DEMATCHA bending tester and a crack, a crack, and a crack produce a sample with a crookedness endurance 25mm thickness of 6mm was measured. [150mm by]

[0048] (4) Check the condition at the time of unmolding in moldability elastomer creation, and the configuration of the elastomer after unmolding Ushiro secondary key YUA visually.

[0049]

O : the condition that the condition x:deformation which has not produced deformation, bulging, the crack, and the crack, bulging, a crack, and a crack are checked [0050] (5) a storage stability isocyanate end prepolymer -- 100 degrees C -- 24 hours -- warming -- before and after processing, NCO% was measured, and storage stability was evaluated according to the bottom type.

[0051] It is shown that the thing which has low storage stability (%) is excellent in stability.

[0052]

$$\text{貯蔵安定性 (\%)} = \frac{\text{加温処理前NCO\%} - \text{加温処理後NCO\%}}{\text{加温処理前NCO\%}} \times 100$$

[0053]

[A table 1]

		実-1	実-2	実-3	実-4	実-5
プレ ポリ マー (A)	イソシアネートの種類(A-1)	MD	MD I	MD I	MD I	MD I
	ポリエステル ^o リオール (a)平均官能基数2.3	1 0		3 0	3 0	
	(b) " 2.0					7 0
	(c) " 3.0		5 0			3 0
	(d) " 3.2					
	(e) " 2.0		5 0	7 0		
	(f) " 2.3				7 0	
圧縮永久歪 (%) 80℃×70hrs		2 1	2 0	2 8	2 5	2 1
圧縮応力 (kg/㎠)		3 3	3 2	3 1	3 8	3 2
屈曲耐久性 (万回)		20以上	20以上	1 8	20以上	20以上
貯蔵安定性 (%)		1.50	1.37	1.91	1.88	1.48
成形性		○	○	○	○	○

[0054]

[A table 2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
プレ ポリ マー (A)	イソシアネートの種類(A-1)	MD I	MD I	MD I	TOD I
	ポリエステル ^o リオール (b)平均官能基数2.0	1 0 0			
	(d) " 3.2		1 0 0		
	(e) " 2.0				1 0 0
	(f) " 2.3			1 0 0	
圧縮永久歪 (%) 80℃×70hrs		4 4	--	2 8	3 5
圧縮応力 (kg/㎠)		1 8	--	2 9	4 8
屈曲耐久性 (万回)		1 1	--	6	2 0 以上
貯蔵安定性 (%)		2. 0 1	--	2. 2 2	4. 7 9
成形性		×	--	○	○

[0055]

[Effect of the Invention] In the foaming polyurethane elastomer which used MDI, since a compression set can obtain the cheap foaming polyurethane elastomer which had small and sufficient load carrying capacity

and crookedness endurance, was excellent in the storage stability of a prepolymer, and was further excellent in fabrication-operation nature at the time of elastomer manufacture by using as a raw material lactone system polyester polyol which has the specific number of average functional groups, utility value of this invention is high in many industrial fields, such as a vibroisolating material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246644

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 G 18/10

C 0 8 G 18/10

B 6 0 G 11/22

B 6 0 G 11/22

C 0 8 G 18/76

C 0 8 G 18/76

Z

// (C 0 8 G 18/10

101: 00)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-52041

(22) 出願日

平成10年(1998) 3月4日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 米野 雅美

大阪府泉佐野市高松北2-5-4

(72) 発明者 西村 勝英

大阪府和泉市いぶき野5-3-5-601

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 発泡ポリウレタンエラストマー組成物及び防振材

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、安価なMDIを使用した際に、圧縮永久歪が小さく且つ十分な耐荷重性および耐屈曲性を持ちながら、エラストマー製造時、成形性に優れた発泡ポリウレタンエラストマー組成物及び防振材を目的とする。

【解決手段】 本発明は、(A-1)イソシアネートと(A-2)ポリオール成分とからなるイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(A)と、水、整泡剤および触媒よりなる発泡成分(B)とからなる発泡ポリウレタンエラストマー組成物において、該(A-1)が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、該(A-2)が、平均官能基数が2.1~3.0であるラクトン系ポリエステルポリオールを含有するものであることを特徴とする発泡ポリウレタンエラストマー組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A-1)イソシアネートと(A-2)ポリオール成分とからなるイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(A)と、水、整泡剤および触媒よりなる発泡成分(B)とからなる発泡ポリウレタンエラストマー組成物において、

該(A-1)が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、

該(A-2)が、平均官能基数が2.1~3.0であるラクトン系ポリエステルポリオールを含有するものであることを特徴とする発泡ポリウレタンエラストマー組成物。

【請求項2】 平均官能基数が2.1~3.0であるラクトン系ポリエステルポリオール(A-2)の割合が、20~100重量%であることを特徴とする請求項1記載の発泡ポリウレタンエラストマー組成物。

【請求項3】 プレポリマー(A)の(A-1)/(A-2)=NC/O/OH(当量比)が、1.6/1~5.0/1であることを特徴とする請求項1記載の発泡ポリウレタンエラストマー組成物。

【請求項4】 (A-2)が、低分子量ポリヒドロキシ化合物を開始剤とし、カプロラク톤を付加したものであることを特徴とする請求項1記載の発泡ポリウレタンエラストマー組成物。

【請求項5】 請求項1~4いずれか記載の発泡ポリウレタンエラストマー組成物からなることを特徴とする防振材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、圧縮永久歪が小さく且つ十分な耐荷重性を持ち、プレポリマーの貯蔵安定性に優れ、さらにエラストマー製造時、成形作業性に優れる発泡ポリウレタンエラストマー組成物及び防振材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】発泡ポリウレタンエラストマーは、その優れた屈曲疲労特性や機械的強度から自動車のサスペンション用防振材の補助ゴムや緩衝材等に広く使用されている。この優れた性能を有する発泡ポリウレタンエラストマーには、従来より1, 5-ナフチレンジイソシアネート(以下NDIと略記)や3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート(以下TODIと略記)とポリエステルポリオールを反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーと水、触媒及びシリコーン系整泡剤からなる発泡剤を混合し発泡・硬化させることにより製造されている。

【0003】しかしながら、上記のNDIやTODIを用いたものは、圧縮永久歪や高荷重を繰り返し受けた時のヘタリが小さく、十分な耐久性を有する等卓越した性能を持つ反面、プレポリマーのポットライフが短いと、経時増粘が大きく貯蔵安定性が悪いと、その都度

プレポリマーを調製しなければならないという欠点がある。また、NDIやTODIが非常に高価であるという欠点も実用化の際、たえず問題として挙げられる。しかし、イソシアネートを安価な4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(以下MDIと略記)に置換した場合、貯蔵安定性に優れ、作業性の良いものが得られるものの、従来NDIやTODIを使用した時のような初期状態から50~80%と非常に大きな荷重を受けた時の動的特性や圧縮永久歪の点で劣っていたり、また、脱型の際、膨れたり割れたりしてしまう欠点がある。そこで、MDIを使用した場合に生じる欠点を解消できる発泡ポリウレタンエラストマーを得るための研究が進められているが実用には至っていなかった。

【0004】例えば特開平7-224139号公報には、イソシアネート基末端プレポリマーと水、低分子量ジオール及び数平均分子量5000~10000のポリエーテルポリオールからなる発泡剤より反応して得られる機械的物性に優れ圧縮永久歪の小さい微細発泡ポリウレタンエラストマーに関する提案がなされている。しかし、この場合発泡剤中の水とポリエーテルポリオールの相溶性が必ずしも良くなく、不均一な反応・発泡による物性低下が予想される。

【0005】特開平7-252340号公報には、MDIを用いたイソシアネート末端プレポリマーと水酸基末端プレポリマー及び発泡成分を発泡・硬化して得られる微細発泡ポリウレタンエラストマーに関する提案がなされているが、該水酸基末端プレポリマーに使用するジイソシアネート成分にTODIが使用されており、安価な微細セル発泡ポリウレタンエラストマーは得られない。また、この場合発泡剤中に水酸基末端プレポリマーを含むため、架橋硬化反応が遅く脱型に長時間要し作業性の低下を招くことが考えられる。

【0006】また特開昭61-250019号公報には、ポリテトラメチレングリコールとε-カプロラク톤との共重合物とMDIから得られる末端NCOプレポリマーと水を主成分とする発泡剤から高荷重の繰り返し圧縮にも充分耐え得る防振材であり、且つ耐寒性及び耐湿熱加水分解性に優れた微小気泡状ポリウレタンエラストマーを製造する例がある。しかし、この場合でもNDIやTODIを用いたものと比較すると、必ずしも充分満足いく性能は得られない。

【0007】更に、特開昭60-235824号公報には、エチレングリコール(EG)とブチレングリコールを両者の混合比(EG/BG)が70/30~30/70になるように調整したアジベート中に2, 2-ビス(4'-オキシフェニル)プロパンを含有することを特徴とするウレタンエラストマースポンジに関する提案があるが、該アジベートは、2, 2-ビス(4'-オキシフェニル)プロパンの含有量により、得られるプレポリマーの粘度が高くなり発泡・硬化時にクラックが発生す

る等成形作業性に優れた物を得るのは不可能であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、安価なMDIを使用した際に、圧縮永久歪が小さく且つ十分な耐荷重性および耐屈曲性を持ちながら、エラストマー製造時、成形性に優れた発泡ポリウレタンエラストマー組成物及び防振材を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの目的を達成するために鋭意研究した結果、自動車のサスペンション用防振材の補助ゴムをはじめ、防振材として広範囲にわたり使用可能なMDI系発泡ポリウレタンエラストマーが得られることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、(A-1)イソシアネート成分と(A-2)ポリオール成分とからなるイソシアネート末端ウレタンプレポリマー(A)と、水、整泡剤および触媒よりなる発泡成分(B)とからなる発泡ポリウレタンエラストマー組成物において、該(A-1)が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、該(A-2)が、平均官能基数が2.1~3.0であるラクトン系ポリエステルポリオールを含有するものであることを特徴とする発泡ポリウレタンエラストマー組成物、好ましくは平均官能基数が2.1~3.0であるポリカプロラクトンエステルポリオール(A-2)の割合が、20~100重量%であること、プレポリマー(A)の(A-1)/(A-2)=NCO/OH(当量比)が、1.6/1~5.0/1であること、好ましくは(A-2)が、低分子量ポリヒドロキシ化合物を開始剤とし、カプロラク톤を付加したものであること、これらの発泡ポリウレタンエラストマー組成物からなることを特徴とする防振材を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のイソシアネート成分(A-1)は、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主に使用するが、これ以外のジイソシアネートを本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよく、その例としては、芳香族、脂環族、脂肪族ジイソシアネートのいずれでもよいが、例えば、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物、キシレン-1, 4-ジイソシアネート、キシレン-1, 3-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添化トリレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等を挙げることができるが、これらに限るものではない。

【0012】本発明のポリオール成分(A-2)は、平均官能基数2.1~3.0であるラクトン系ポリエステルポリオールを含有するもので、その製造方法は低分子量ポリヒドロキシ化合物(短鎖グリコールと言う)の単独又は混合物を反応開始剤としてラクトン類を開環重合させることによって得られるものである。ラクトン系ポリエステルポリオールの合成方法は、通常用いられている方法で行われる。

【0013】ラクトン類とは、例えばδ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン、α-メチル-ε-カプロラクトン、β-メチル-ε-カプロラクトン、γ-メチル-ε-カプロラクトン、β, δ-ジメチル-ε-カプロラクトン、3, 3, 5-トリメチル-ε-カプロラクトン、エナントラクトン(7-ヘプタノリド)、ドデカノラクトン(12-ドデカノリド、DL)であり、最も好ましくはε-カプロラクトンであり、これらの単独および2種以上併用して用いることもできる。

【0014】短鎖グリコールとしては、短鎖ジオール、短鎖トリオール、短鎖テトラオールを混合して2.1~3.0の平均官能基数となるようにするものである。短鎖ジオールとしては、好ましくは炭素数2~18の脂肪族の短鎖ジオールであり、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル1, 3-ペンタンジオール、2-エチル1, 3-ヘキサジオール、2-メチル1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール等が挙げられ、これらの単独または2種以上で用いることができる。

【0015】短鎖トリオールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールオクタン等が挙げられ、これらの単独または2種以上で用いることができる。短鎖テトラオールとしてはペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0016】上記短鎖グリコールの混合比率は、目的とする平均官能基数2.1~3.0の範囲に合わせて所定量混合して使用する。平均官能基数とは、 $A \times (A \text{の割合}) + B \times (B \text{の割合})$ ；A及びBは短鎖ポリオールA、Bの官能基数で計算されるものである。

【0017】これらの得られたラクトン系ポリエステルポリオールの平均官能基数は2.1~3.0の範囲で、好ましくは2.2~2.7である。

【0018】もし、ラクトン系ポリエステルポリオールが、短鎖ジオールのみを反応開始剤として得られたよう

な平均官能基数が2.1よりも小さい場合、得られる発泡ポリウレタンエラストマーの圧縮永久歪が大きくなり実用に耐えない。また平均官能基数が3.0を越えると、末端イソシアネート基ブレポリマー合成の段階でゲル物が発生するか、もしくはブレポリマーの粘度が著しく高くなり発泡剤との混合状態が悪く発泡成形時にクラックが発生する。

【0019】もちろん本発明に使用されるラクトン系ポリエステルポリオールは、短鎖ジオールのみを開始剤として得られる平均官能基数2.0のラクトン系ポリエステルポリオールと平均官能基数が2.0を越える該ラク

トン系ポリオールをあらかじめ調製し、混合して使用することも可能であるが、混合物の平均官能基数は、2.1~3.0の範囲に調節されることが必要である。

【0020】上記に示すラクトン系ポリエステルポリオール(A-2)はポリオール成分中の20~100重量%であることが好ましい。もし、20重量%未満の場合はその優れた圧縮永久歪の小さいという特長が発揮されず耐久性に劣る。

【0021】(A-2)成分としての該ラクトン系ポリエステルポリオールと併用できる他のポリオールとしては、アジピン酸等の二塩基酸の酸成分と短鎖ポリオール成分とから構成される通常のポリエステルポリオールや、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール等が挙げられる。もちろん、これらの併用するポリオールは平均官能基数が2.0を越えるものであっても差し支えなく、その効果を損なわない程度で使用できる。

【0022】(A-2)成分の該ラクトン系ポリエステルポリオールとMDIから末端イソシアネート基ブレポリマー(A)を得る手段としては、従来の公知の製造方法が使用できる。使用するMDIと該ラクトン系ポリエステルポリオール(A-1)/(A-2)の当量比率は、好ましくは $\text{NCO}/\text{OH}=1.6\sim5.0$ である。 NCO/OH の比率が、1.6より小さくなると、イソシアネート基末端ブレポリマーの粘度が増大し、作業性が低下し、 NCO/OH の比率が5.0を越えると、得られる発泡ポリウレタンエラストマーの弾性が損なわれ実用性に耐えないものとなる。

【0023】本発明では、必要によりブレポリマー化の際、反応性調整剤や酸化防止剤等の安定剤を添加してもさしつかえない。

【0024】本発明のイソシアネート基末端ブレポリマー(A)のイソシアネート基当量と発泡剤成分(B)中の水酸基当量の比 $(A)/(B)$ は、好ましくは $1.0/0.9\sim1.0/1.1$ の範囲に調製する必要がある。上記の範囲を逸脱すると、得られる発泡ポリウレタンエラストマーの物性及び耐久性が低下する。上記発泡剤に含まれる水の量は特に限定されないが、イソシアネート基末端ブレポリマーと発泡剤の使用割合が、好ましくは重量比

で100:1~50の範囲になるように調製して使用される。

【0025】本発明の発泡剤成分(B)で使用される水とは、好ましくは純水、イオン交換水である。また、触媒とは、発泡・硬化を促進するものであれば公知の有機金属化合物、アミン類が使用でき、好ましくはアミン類である。これらには、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の第三級アミン、モルホリン、N-メチルモルホリン等の窒素化合物、酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛等の金属塩、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド等の有機金属化合物等が具体的に挙げられる。更に、整泡剤とは、好ましくはシリコン系界面活性剤であり、公知のもの、例えばSH-193(東レダウコーニングシリコン社製品)が使用できる。

【0026】また、目的とする物性を得るため必要に応じ有機鎖延長剤をポリオール成分と同時にまたは段階的に、ブレポリマー調整時もしくはエラストマー発泡時に添加する事もできる。有機鎖延長剤とは、例えば前記した短鎖ジオールが挙げられる。

【0027】又、発泡剤成分(B)としては、市販されているようなリシノール酸等の脂肪酸を硫酸ソーダで変性したものを含む水溶液も使用することができる。このような発泡剤としては、アジティSV(住友バイエルウレタン株式会社製品)等がある。

【0028】本発明の発泡剤成分(B)は、水、整泡剤及び触媒の他に、必要に応じ助剤を添加することも可能である。このような助剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤及び難燃剤等が挙げられる。これら助剤は公知のものが使用できる。

【0029】以上のような発泡剤成分(B)と前述のイソシアネート末端ブレポリマー(A)を、混合攪拌して金型内に注入発泡成形する操作については、公知の技術で充分可能である。本発明のポリウレタンエラストマー組成物を用いる成形品の製造方法としては、(A)成分と(B)成分とを50~100℃で加温混合して、50~100℃に加温された成型型に注入発泡硬化、加温熟成する事によって成形品とされる。

【0030】本発明の発泡とは、好ましくはポリウレタンエラストマーの密度を0.3~0.7g/cm³とすることである。

【0031】防振材とは、自動車、車輛、土木建築物、電気電子製品、機械装置等の振動の防止をするために使用される材料である。例えば、自動車のサスペンション用防振材の補助ゴムなどに使用される。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。なお、文中「部」「%」は断りのない限り重量基準を示すものである。

【0033】(A-1)

MDI：日本ポリウレタン工業株式会社製「ミリオネートMT」

TODI：日本曹達製「トリジンジイソシアネート」

【0034】(A-2)

ポリエステルポリオール(a)

エチレングリコールおよびトリメチロールプロパンの混合物にε-カプロラク톤を開環重合させて得られた平均官能基数2.30、水酸基価56.0のポリカプロラク톤ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオール(b)

エチレングリコールにε-カプロラク톤を開環重合させて得られた平均官能基数2.00、水酸基価56.0のポリカプロラク톤ポリエステルポリオール

【0035】ポリエステルポリオール(c)

トリメチロールプロパンにε-カプロラク톤を開環重合させて得られた平均官能基数3.00、水酸基価84.0のポリカプロラク톤ポリエステルポリオール

ポリエステルポリオール(d)
トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールの混合物にε-カプロラク톤を開環重合させて得られた平均官能基数3.20、水酸基価89.0のポリカプロラク톤ポリエステルポリオール

【0036】ポリエステルポリオール(e)

エチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよびアジピン酸を脱水縮合反応して得られた平均官能基数2.00、水酸基価56.0のポリエステルポリオール

ポリエステルポリオール(f)
エチレングリコール、トリメチロールプロパンおよびアジピン酸を脱水縮合反応して得られた平均官能基数2.30、水酸基価56.0のポリエステルポリオール

【0037】[実施例1] 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートに、反応後のNCO含有量が6.50%になるように、上記ポリエステルポリオール(a)を加え窒素気流中80℃で30時間反応させてウレタンブレポリマーを合成した。

【0038】発泡剤は、水150部とシリコン系整泡剤SH-193(東レダウコーニングシリコン社製品)100部及びトリエチレンジアミン5部を混合して調製した。

【0039】予め80℃に加熱した上記ブレポリマー100部に対して発泡剤2部を添加し6000rpmで約10~20秒高速攪拌し、約80℃に加熱した金型に注入した後80℃の加温装置で熟成させた。40分の熟成後に金型から成形品を取り出し、110℃で15時間アニールした後、密度0.54(g/cm³)~0.55(g/cm³)の成形品を得た。この成形品について圧縮永久歪、圧縮応力、屈曲耐久性、貯蔵安定性を測定し、結果を表1および表2に示した。

【0040】[実施例2~5] ポリオールとして表1に示した通り用いる以外は全て実施例1と同様の方法に

より作製した成形品を評価し、その結果を表1に示した。

【0041】[比較例1] 平均官能基数2.0のラクトン系ポリエステルポリオール(b)を用いる以外は全て実施例1と同様の方法によりブレポリマーを合成した。実施例1と同様の方法により作製した成形品を評価し、その結果を表2に示した。

【0042】[比較例2] 平均官能基数3.2のラクトン系ポリエステルポリオール(d)を用いる以外は全て実施例1と同様の方法によりブレポリマーを合成したが、合成途中でゲル化した。

【0043】[比較例3] 平均官能基数2.3のアジピン酸系ポリエステルポリオール(f)を用いる以外は全て実施例1と同様の方法によりブレポリマーを合成した。実施例1と同様の方法により作製した成形品を評価し、その結果を表2に示した。

【0044】[比較例4] 3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネートに、反応後のNCO含有量が4.50%になるように、上記平均官能基数2.0のアジピン酸系ポリエステルポリオール(e)を加え窒素気流中80℃で30時間反応させてウレタンブレポリマー合成した以外は全て実施例1と同様の方法により作製した成形品を評価し、その結果を表2に示した。

【0045】<物性試験>

(1) 圧縮永久歪(JIS K-6301に準拠する) 25%圧縮で80℃×70時間加熱処理後の圧縮永久歪を測定した。

【0046】(2) 圧縮応力

30 外径28mm厚さ12.7mmのサンプルを圧縮速度5mm/分で60%圧縮を3回繰り返した時の3回目の60%圧縮時の応力を測定した。

【0047】(3) 屈曲耐久性

縦150mm横25mm厚み6mmのサンプルをデマッチャ屈曲試験機にて耐久性試験をし、亀裂、割れ、クラックが生じるまでの回数を測定した。

【0048】(4) 成形性

エラストマー作成における脱型時の状態および脱型後二次キュア後のエラストマーの形状を目視にて確認する。

【0049】

○：変形、膨れ、割れ、クラックを生じていない状態

×：変形、膨れ、割れ、クラックが確認される状態

【0050】(5) 貯蔵安定性

イソシアネート末端ブレポリマーを100℃で24時間加温処理する前後でNCO%を測定し、下式に従い、貯蔵安定性を評価した。

【0051】貯蔵安定性(%)の低いもの程、安定性に優れることを示す。

【0052】

$$\text{貯蔵安定性 (\%)} = \frac{\text{加温処理前NCO\%} - \text{加温処理後NCO\%}}{\text{加温処理前NCO\%}} \times 100$$

* * 【表1】

【0053】

		実-1	実-2	実-3	実-4	実-5
	イソシアネートの種類(A-1)	MD	MDI	MDI	MDI	MDI
ブレ ポ リ マ ー (A)	ポリエーテル (a) 平均官能基数2.3	10		30	30	
	(b) " 2.0					70
	(c) " 3.0		50			30
	(d) " 3.2					
	(e) " 2.0		50	70		
	(f) " 2.3				70	
圧縮永久歪 (%) 80℃×70hrs		21	20	28	25	21
圧縮応力 (kg/mm ²)		33	32	31	38	32
屈曲耐久性 (万回)		20以上	20以上	18	20以上	20以上
貯蔵安定性 (%)		1.50	1.37	1.91	1.88	1.48
成形性		○	○	○	○	○

【0054】

【表2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ブ レ ポ リ マ ー (A)	イソシアネートの種類 (A-1)	MDI	MDI	MDI	TODI
	ポリエステルポリオール (b) 平均官能基数 2.0	100			
	(d) 〃 3.2		100		
	(e) 〃 2.0				100
	(f) 〃 2.3			100	
圧縮永久歪 (%) 80℃×70hrs		44	--	28	35
圧縮応力 (kg/mm ²)		18	--	29	48
屈曲耐久性 (万回)		11	--	6	20以上
貯蔵安定性 (%)		2.01	--	2.22	4.79
成形性		×	--	○	○

【0055】

【発明の効果】本発明は、MDIを使用した発泡ポリウレタンエラストマーにおいて、特定の平均官能基数を有するラクトン系ポリエステルポリオールを原料とすることにより、圧縮永久歪が小さく且つ充分な耐荷重性、屈

曲耐久性を持ち、ブレポリマーの貯蔵安定性に優れ、さらにエラストマー製造時、成形作業性に優れた安価な発泡ポリウレタンエラストマーを得ることができるため、防振材等多くの産業分野で利用価値が高いものである。